

**Heat hardenable coating composition, precondensates contained therein, and their use**

**Patent number:** EP0140357  
**Publication date:** 1985-05-08  
**Inventor:** HEINRICH SIEGFRIED; HEITZMANN RUDOLF DR DIPL-CHEM; STOLZENBACH HEINRICH DR DIPL-C  
**Applicant:** HERBERTS & CO GMBH (DE)  
**Classification:**  
- international: C09D3/49  
- european: C08G63/20; C09D167/00  
**Application number:** EP19840112970 19841027  
**Priority number(s):** DE198333942 19831029

AE

**Also published**

 EP0140357 (A3)  
 DE3339424 (A1)  
 EP0140357 (B2)  
 EP0140357 (B1)

**Cited document**

 FR1574971  
 US3925278  
 FR1533897  
 US4154912  
 DE2417587

**Abstract of EP0140357**

1. Heat-curable coating composition containing as binder (A) film-forming hydroxyl group-containing compounds having a hydroxyl functionality of at least 3 and an average molecular weight of 500 to 80,000, and (B) crosslinking organic compounds reacted with it to give precondensates present in dissolved form in the coating composition, and organic solvents, additives and optional pigments and/or fillers, characterised in that the crosslinking organic compounds (B) are reaction products of aldehydes, having a molecular weight of 500 at the most, and monoalcohols and optionally polyalcohols, and have on average 2 to 10 alkoxy end groups and an average molecular weight of 75 to 5,000.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Best Available Copy**



Europäisches Patentamt

(19) European Patent Office

Office européen des brevets

AE

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 140 357

A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84112970.3

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 09 D 3/49

(22) Anmeldetag: 27.10.84

(30) Priorität: 29.10.83 DE 3339424

(71) Anmelder: Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung  
Christbusch 25  
D-5600 Wuppertal 2(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.05.85 Patentblatt 85/19

(72) Erfinder: Heinrich, Siegfried  
Augustastrasse 84  
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Heitzmann, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.  
Waldstrasse 7  
D-7803 Gundelfingen(DE)

(72) Erfinder: Stolzenbach, Heinrich, Dr. Dipl.-Chem.  
Kottsiepen 73  
D-5600 Wuppertal 21(DE)

(74) Vertreter: Türk, Dietmar, Dr. rer. nat. et al,  
Redies, Redies, Türk & Gille Patentanwälte  
Brucknerstrasse 20  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Wärmehärtbare Beschichtungsmasse, darin enthaltene Prekondensate und deren Verwendung.

(55) Wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als Bindemittel-(A)-filmbildende hydroxygruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90000 und damit vermischt oder zu Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Verbindungen, erhalten durch Umsetzung von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen, die im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und ein mittleres Molekulargewicht von 75 bis 5000 aufweisen. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Aldehyden und Alkoholen sowie die Verwendung der Beschichtungsmasse und der Umsetzungsprodukte zur Herstellung von Lacküberzügen.

EP 0 140 357 A2

1  
Anmelder: HERBERTS Gesellschaft mit beschränkter Haftung,  
5 Christbusch 25, 5600 Wuppertal 2

10  
Wärmehärtbare Beschichtungsmasse, darin enthaltene Pre-  
kondensate und deren Verwendung

15  
Die Erfindung betrifft eine wärmehärtbare Beschichtungs-  
masse enthaltend als Bindemittel (A) filmbildende hydroxyl-  
gruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktiona-  
lität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargew-  
icht von 500 bis 90000 und damit vermischt oder zu in  
20 der Beschichtungsmasse in gelöster Form vorliegenden Pre-  
kondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Ver-  
bindungen sowie organische Lösemittel, Additive und ge-  
gebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe.

25  
Derartige Beschichtungsmassen mit verschiedenen Vernet-  
zungsmitteln sind bekannt. Als Vernetzungsmittel werden  
nach dem Stand der Technik eingesetzt Phenolharze, Amin-  
harze oder Polyisocyanate. Obwohl derartige Beschichtungs-  
massen in großem Umfang technisch eingesetzt werden, be-  
sitzen sie schwerwiegende Nachteile. Phenolharze sind zwar  
billig und ergeben Beschichtungen mit hoher Chemikalien-  
beständigkeit, sind aber aus arbeitshygienischen  
Gründen problematisch wegen der unerwünschten  
30 Formaldehyd-Abspaltung. Die Beschichtungen sind wenig  
witterungsbeständig und dann, wenn sie durch geeignete  
Auswahl der Komponenten eine hohe Härte besitzen, wenig  
elastisch.

- 1 Im wesentlichen das gleiche gilt für Beschichtungsmassen  
enthaltend Aminharze als Vernetzungskomponente, wobei  
deren Vorteil jedoch nicht in der Chemikalienbeständig-  
keit, sondern in der Witterungsbeständigkeit liegt. Die  
5 genannten Aminharze sind Prekondensate aus Melamin oder  
Harnstoff mit Formaldehyd und Alkoholen.

Die oben erwähnten Phenolharze und Aminharze enthalten  
im allgemeinen freien Formaldehyd, welcher bei üblicher  
10 Verarbeitung der diese enthaltende Beschichtungsmittel zu  
arbeitshygienischen Problemen führen kann (Einatmen von  
Spritznebeln, Hautkontakt usw.). Daneben enthalten diese  
Harze auch erhebliche Anteile chemisch gebundenen Form-  
aldehyds, welcher bei erhöhter Temperatur, z.B. beim Ein-  
15 brennvorgang, leicht abspaltbar ist und in die Luft ge-  
langt. Die Toxizität des Formaldehyds bei  
der Verwendung solcher Beschichtungsmassen ist in vielen  
Veröffentlichungen beschrieben, und es besteht ein außer-  
ordentliches Bedürfnis, Beschichtungsmassen zu finden, die  
20 diese Nachteile nicht aufweisen.

In großem Umfang eingesetzt werden auch Beschichtungs-  
massen aus hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen und Poly-  
isocyanaten als Vernetzern. Diese besitzen hohe Witterungs-  
25 beständigkeit und gute Elastizität bei hoher Härte. Ihr  
Nachteil liegt darin, daß die Polyisocyanate relativ  
schwer zugänglich und deshalb teuer sind. Die Polyiso-  
cyanat-Komponente verursacht ebenfalls arbeitshygienische  
Probleme, da eine Gefahr der Sensibilisierung der Personen  
30 besteht, insbesondere durch Inhalation von Isocyanaten in  
Form von Aerosolen (z.B. bei der Spritzapplikation). Auch  
dies ist auf dem Lackgebiet bekannt. Wenn blockierte Poly-  
isocyanate eingesetzt werden, treten beim Einbrennvorgang  
hohe Abspaltverluste ein.

0140357

- 1 Eine andere Gruppe von großtechnisch eingesetzten Beschichtungsmassen sind Epoxidharze, die mit Aminen oder Säureanhydriden vernetzt werden. Epoxidharze können aufgrund der Herstellungsmethode geringe Mengen Epichlorhydrin enthalten, welches stark toxisch ist ( $LD_{50}$  bei der Ratte oral : 50 mg/kg). Ferner kann der Umgang mit Epoxidverbindungen zu Sensibilisierungen der damit arbeitenden Personen führen. Ferner wird in Nature, London, 276, 391 (1978) die mutagene Wirkung aromatischer
- 5 Epoxidharze im Ames-Test beschrieben.
- 10

Amine wirken stark schleimhautreizend, sind meist sehr geruchsintensiv und somit arbeitshygienisch problematisch. Auch sie können sensibilisierend wirken. Die als Vernetzer

15 ebenfalls verwendeten Säureanhydride, z.B. Pyromellithsäuredianhydrid, wirken ebenfalls sensibilisierend und stark schleimhautreizend.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabenstellung zu-

20 grunde wärmehärtbare Beschichtungsmassen und darin ent-  
haltene Bindemittel zu finden, die aus arbeitshygienischen Gründen weniger bedenklich sind, jedoch Überzüge ergeben, deren Eigenschaften mit denjenigen vergleichbar sind, die mit den bekannten Beschichtungsmassen erhalten werden.

25 Es wurde überraschenderweise gefunden, daß diese Aufgaben-  
stellung dadurch gelöst werden kann, daß als Komponente für die Bindemittel bestimmte Umsetzungsprodukte von Aldehyden mit Alkoholen eingesetzt werden.

30 Gegenstand der Erfindung ist demgemäß eine wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als Bindemittel (A) film-  
bildende hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren

35 Molekulargewicht von 500 bis 90000 und damit vermischt oder zu in der Beschichtungsmasse in gelöster Form vor-

0140357

- 1 liegenden Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Verbindungen sowie organische Lösemittel, Additive und gegebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die (B)
- 5 vernetzenden organischen Verbindungen Umsetzungsprodukte sind von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und die ein mittleres Molekulargewicht von 75 bis 5000 aufweisen.
- 10 Das Verfahren zur Herstellung von filmbildenden in organischen Lösungsmitteln löslichen Prekondensaten aus (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem
- 15 mittleren Molekulargewicht von 500 bis 9000 und (B) vernetzenden organischen Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß die (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit vernetzenden Umsetzungsprodukten aus Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500
- 20 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und einem mittleren Molekulargewicht von 75 bis 5000 als Komponente (B) in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 100 bis 200°C in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt werden.
- 25 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der oben definierten wärmehärtbaren Beschichtungsmasse und der gemäß dem obigen Verfahren erhaltenen Prekondensate zur Herstellung von Lacküberzügen.
- 30 Als filmbildende hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90000, d.h. als Komponente (A), werden gemäß der Erfindung bekannte derartige Verbindungen eingesetzt, wie sie auch zur Herstellung anderer bekannter Beschichtungsmassen verwendet werden.

0140357

- 1 Als hydroxylgruppenhaltige Verbindungen kommen neben den Polymerisatharzen wie Polyacrylatharzen auch Polykondensationsharze wie Polyester, Alkydharze, usw. und Polyadditionsharze wie Polyurethanharze in .  
5 Betracht.

Als Polymerisatharze kommen im wesentlichen Polyacrylatharze mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 90000 zur Anwendung, welche bereits in zahlreichen Patentschriften 10 wie DE-A-15 95 243, DE-A-20 54 231, DE-A-20 21 178, DE-A-26 03 259 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei um Polymerivate von Acrylmonomeren wie (Meth-)Acrylsäure, Methyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Styrol, Vinylverbindungen, wie sie auch im Wagner/Sark, Lack- 15 kunstharze, 5. Auflage, Viertes Kapitel, Seite 229-238 beschrieben sind.

Als Polykondensationsharze kommen z. B. Polyester- und Alkydharze in Betracht. Polyesterharze sind 20 Umsetzungsprodukte von aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Mono- und/oder Polycarbonsäuren mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Mono- und/oder Polyolen. Besonders bevorzugt sind Polyester bzw. Alkydharze mit einem Molekulargewicht von 500 25 bis 5000, welche als Carbonsäurekomponente Verbindungen wie Adipinsäure, Benzoësäure, p-tert.-Butylbenzoësäure, Maleinsäure, Fumarsäure, o-, m-, p-Phthalsäure, Sebacinsäure, Tetrahydro-, Hexahydro-Phthalsäure, Trimellithsäure sowie aliphatische gesättigte und/oder ungesättigte 30 Monocarbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von 6 bis 20 und als Alkoholkomponente Verbindungen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glyzerin, Pentaerythrit, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Hexandiol, Hydroxypivalinsäureopen-tylglykolester, Diethylenglykol, Dipropylenglykol enthalten. Solche Polyester bzw. Alkydharze sind z.B. beschrieben in Houben-Weyl, Makromolekulare Stoffe II,

1 Band 14/2, Seite 4-42 und in Ullmann, "Encyclopädie  
der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 19, Seite  
61-86. Vorzugsweise kommen Polyester bzw. Alkydharze  
in Betracht, welche ein rechnerisches mittleres Mole-  
kulargewicht von 700 bis 4000 besitzen.

5 . Als Polyadditionsharze, zweckmäßig mit einem Mole-  
kulargewicht von 500 bis 5000, werden solche verwen-  
det, welche aus hydroxylgruppenhaltigen Polyethern,  
10 insbesondere Polypropylenglykolen, und/oder Polyolen  
mit di- und/oder trifunktionellen Isocyanatharzen  
durch eine Polyadditionsreaktion hergestellt werden,  
wobei als H-active Substanz auch geringe Mengen von  
15 primären oder sekundären Aminen verwendet werden können  
und die entstehenden Reaktionsprodukte wiederum Hydro-  
xylgruppen tragen. Besonders bevorzugt werden solche  
Polyadditionsharze verwendet, welche eine Hydroxyl-  
zahl von 50 bis 500 aufweisen.

20 Ferner können auch hydroxylgruppenhaltige Polyether,  
zweckmäßig mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000,  
abgeleitet z. B. von Ethylenglykol, Propandiol-1,2,  
Butandiol-1,4 zur Herstellung der filmbildenden, ver-  
netzenden, organischen Verbindungen verwendet werden.

25 Die gemäß der Erfindung als Komponente (B) einge-  
setzten Umsetzungsprodukte von Aldehyden mit Alkoholen  
sind ebenfalls bekannt, wurden aber bisher für diesen  
Zweck nicht eingesetzt.

30

0140357

- 1 Als Aldehyde kommen sowohl aromatische als auch aliphatische Aldehyde zur Anwendung mit vorzugsweise ein oder zwei Aldehydgruppen pro Molekül. Beispiele hierfür sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, n-
- 5 Butyraldehyd, i-Butyraldehyd, n-Valeraldehyd, 2-Methylbutynal, i-Valeraldehyd, 2-Methylpentanal, Glutardialdehyd, p-Tolylaldehyd, 2-Phenylpropanal, Malonaldehyd, Methoxyacetaldehyd, Crotonaldehyd, Acrolein. Bevorzugt sind Malonaldehyd, Methoxyacetaldehyd, n-Butyraldehyd,
- 10 Crotonaldehyd und Glutardialdehyd.

Als Alkohole kommen vorzugsweise einwertige Alkohole zur Anwendung, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol.

- 15 Bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

Gegebenenfalls können auch mehrwertige Alkohole für die Umsetzung mit Aldehyden zur Anwendung kommen, z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Hexandiol-1,6, Butandiol-20 1,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin.

Die oben beschriebenen Umsetzungsprodukte aus Aldehyden und Alkoholen werden mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 90000 25 zur Herstellung der erfindungsgemäßen filmbildenden, vernetzenden, organischen Verbindungen gemischt oder soweit umgesetzt, daß noch in organischen Lösungsmitteln lösliche polymere Verbindungen entstehen. Dabei werden solche hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen verwendet, welche 30 pro Molekül mindestens 3 Hydroxylgruppen tragen.

Das Mengenverhältnis zwischen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen und den Umsetzungsprodukten von Aldehyden mit Alkoholen ist bevorzugt so zu wählen, daß auf ein Äquivalent Hydroxylgruppen mindestens 0.7 Äquivalente 35 und höchstens 1.5 Äquivalente Alkoxyendgruppen fallen.

- 1 Besonders bevorzugt sind 0.8 bis 1.4 Äquivalente Alkoxyendgruppen des Umsetzungsproduktes von Aldehyden mit Alkoholen pro Äquivalent Hydroxylgruppen der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen.
- 5 Als organische Lösemittel werden übliche Lacklösemittel, zweckmäßig aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen), Glykolester wie Ethylglykolacetat, Alkohole wie Isopropanol, n-
- 10 Butanol, Ether wie Ethylenglycoldimethylether oder andere organische Lösemittel eingesetzt, welche die filmbildenden, vernetzenden, organischen Verbindungen zu lösen vermögen, wobei auch Lösemittelgemische verwendet werden können.
- 15 Die Beschichtungsmasse gemäß der Erfindung enthält auf 100 Gew.-Teile Bindemittel etwa 10 bis 50 Gew.-Teile Lösemittel, vorzugsweise etwa 15 bis 40 Gew.-Teile Lösemittel.
- 20 Außerdem enthält die Beschichtungsmasse die üblichen Additive wie Siliconöle oder niedermolekulare Acrylpolymeren (Verlaufsmittel), gegebenenfalls Pigmentbenetzungsmitte (z.B. Sojalecitin), Weichmacher z.B. Palatinol C (eingetragenes Warenzeichen), Epoxidharze, UV-Absorber, gegebenenfalls Füllstoffe z.B. Schwerspat, Kaolin, Talkum, gegebenenfalls Thixotropierungsmittel wie Aerosil, Bentone (beide eingetragene Warenzeichen), und Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure.
- 25 30 Herstellung eines Polyesters als hydroxylgruppenhaltige Verbindung:
- 35 536 g Trimethylolpropan werden mit 296 g Phthalsäureanhydrid und 146 g Adipinsäure in einem Vierhalskolben mit Kolonne, Abscheider, Kühler, Rührer und Inertgasleitung

- 1 vermengt, etwa 50 ml Xylol als Schleppmittel zugegeben und zunächst auf 150°C aufgeheizt. Danach wird so lange unter Erhöhung der Temperatur (bis 210°C) Wasser ausgetrieben, bis die Säurezahl (SZ) des entstehenden Harzes unter 2 mg KOH/g gefallen ist. Das entstehende Harz wird abgekühlt und mit Ethylglykolacetat auf 60% verdünnt. Errechnetes Molekulargewicht bei SZ2 ist 878, Hydroxylfunktionalität 5.8.

#### Herstellungsbeispiel 2

10. Herstellung eines Alkydharzes.

Im wesentlichen unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie im Herstellungsbeispiel 1 beschrieben, werden folgende Komponenten miteinander umgesetzt:

- 15      590 g Trimethylolpropan  
       340 g Phthalsäureanhydrid  
       169 g Adipinsäure  
       111 g Isononansäure  
       50 g Xylol

- 20      Errechnetes Molekulargewicht bei SZ2 ist 1128, Hydroxylfunktionalität 5.7.

#### Herstellungsbeispiel 3

Herstellung eines Acrylatharzes:

- 25      In einen Rundkolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Rührer, Inertgasleitung werden 47 g Ethylglykolacetat gegeben und zum Sieden erhitzt. Danach werden kontinuierlich innerhalb 4 h unter Beibehalten einer Temperatur von 153-156°C eine Mischung von

- 30      24,8 g Hydroxyethylmethacrylat  
       12,3 g Butaniolacrylat  
       3,0 g Methylmethacrylat  
       0,8 g Acrylsäure  
 35      6,2 g Vinyltoluol  
       2,3 g tert.-Butylperbenzoat  
       0,6 g Ditertiärbutylperoxid

1 zugegeben. Danach wird mit 3 g Ethylglykolacetat nachgespült und etwa 4 h bei 150-154°C nachpolymerisiert. Durch Abdestillieren von Lösungsmittel wird die Harzkonzentration auf 60 % eingestellt.

5

Beispiel 1

1000 g der Polyesterharzlösung von Herstellungsbeispiel 1 werden mit 0.17 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und in  
10 einem Rundkolben, der mit Kolonne, Rührer, Inertgaseinleitung und Abscheider versehen ist, 30 min. auf 60°C erwärmt. Danach werden 139.3 g Tetramethoxypropan und 33.7 g Trimethoxyethan zugegeben, und es wird langsam auf 100°C erhitzt. Nachdem 25 % der theoretischen Methanolmenge abgeschieden sind, werden unter Kühlung 0.22 g Triethylamin zugegeben. Man erhält eine klare Harzlösung mit einer Viskosität von etwa 1300 mPas und einem Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen von 65 Gew.-%.

20 Zur Herstellung eines Lackes wird dieses Bindemittel mit den in der Tabelle 1 genannten Komponenten in üblicher Weise verarbeitet. Dabei wurde die Dispergierung bei Temperaturen von maximal 60°C mit den Bestandteilen 1 bis 7 durchgeführt und das Material anschließend mit den Bestandteilen 8 und 9 vermischt. Danach wurde mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus gleichen Gewichtsteilen Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen), Ethylglykolacetat und Butylglykolacetat auf eine Auslaufviskosität im AK 4-Becher bei 23°C von 80 s eingestellt, 9 Gew.-% n-Butanol, bezogen auf 100%iges Bindemittel, zugegeben und weiter mit dem oben beschriebenen Lösungsmittelgemisch auf AK 4-Viskosität (23°C) von 30 s eingestellt. Das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Pigment ist bei allen Lacken 1:1.

- 1 Zur Bestimmung der lacktechnischen Eigenschaften wurden die Lacke auf phosphatierte, elektrotauchlackierte Prüfbleche appliziert (kann z.B. durch Spritzen, Rakeln, Gießen oder Tauchen geschehen) und während 25 Minuten bei  
 5  $140^{\circ}\text{C}$  in einem Umluftofen gehärtet. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

- Für die Bestimmung der MEK (Methylethylketon)-Beständigkeit wurden die Lacke auf 2 mm dicke Glasplatten in der  
 10 Weise appliziert und während 25 min. bei  $140^{\circ}\text{C}$  getrocknet, daß eine Trockenfilmdicke von 30  $\mu\text{m}$  erreicht wurde. Die beschichteten Platten wurden während 5 min. in ein auf  $22^{\circ}\text{C}$  temperiertes MEK-Bad getaucht und sofort nach dem Herausnehmen und Abdunsten des Lösungsmittels bezüglich  
 15 Blasengröße und -häufigkeit beurteilt.

- Die Wasserlagerung wurde in der Weise durchgeführt, daß die beschichteten Prüfbleche während 16 h in  $80^{\circ}\text{C}$ -warmem, deionisiertem Wasser gelagert und 1 h nach Entnahme aus  
 20 dem Wasserbad beurteilt wurden.

- Die Lacke des Beispiels 2 und des Vergleichsbeispiels wurden auf Lagerstabilität geprüft, wobei die Lagertemperatur  $23^{\circ}\text{C}$  betrug und während 10 Wochen die Auslaufviscosität AK 4 ( $23^{\circ}\text{C}$ ) gemessen wurde. Die Ergebnisse sind  
 25 in Tabelle 3 aufgeführt.

### Beispiel 2

- 30 Das gemäß Herstellungsbeispiel 2 erhaltene Harz wird noch im Kolben unter Kühlen mit 638 g Ethylglykolacetat verdünnt. Darin werden 0.24 g p-Toluolsulfonsäure bei  $60^{\circ}\text{C}$  während 30 min. gelöst. Dann werden 197 g Tetramethoxypropan und 48 g Trimethoxyethan zugegeben und auf maximal  $103^{\circ}\text{C}$  erhitzt.  
 35 Wenn die Lösung 5000 mPas (bei  $25^{\circ}\text{C}$ ) erreicht hat, wird auf Raumtemperatur gekühlt. Danach werden 0.31 g

1 Triethylamin zugegeben. Die Lösung hat einen Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen von 65 Gew.-%.

5 Die Herstellung und Applikation des Lackes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt.

Beispiel 3

10 Das gemäß Herstellungsbeispiel 3 erhaltene Acrylatharz wird wie im Beispiel 1 beschrieben zu einem Prekondensat gemäß der Erfindung umgesetzt, wobei die folgenden Produkte und Mengen eingesetzt werden:

15 1000 g Acrylatharz von Herstellungsbeispiel 3  
97.2 g Tetramethoxypropan  
23.6 g Trimethoxyethan  
0.25 g p-Toluolsulfonsäure  
0.16 g Triethylamin

20 Die Reaktion wird bei 137-140°C durchgeführt, und es wird so lange kondensiert, bis 25 % der theoretischen Methanolmenge abgeschieden worden sind. Der Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen in der Lösung beträgt 63,6 Gew.-%.

T a b e l l e 1

Vergleichs-  
Lackbestandteile  
Bestand-  
teil  
Nr.  
Beispiel 1 Beispiel 1 Beispiel 2 Beispiel 3 Beispiel

Bindemittel von Beispiel 1	1	43.54 g	-	-	-	-
Bindemittel von Beispiel 2	2	-	43.54 g	-	-	13
Bindemittel von Beispiel 3	3	-	-	44.50 g	-	-
Desmophen RD 181 (75%ig in Xylool)	4	-	-	-	26.44 g	-
Titanoxid RL 68 (Rhone Poulenç)	5	28.30 g				
Siliconöl AR 200 (Wacker) (1%ig in Xylool)	6	0.20 g				
Additol XL 460 (Hoechst)	7	2.13 g				
Nacure 155 (King Ind.)	8	0.65 g	0.65 g	0.65 g	0.65 g	-
Luwipal 012 (BASF) (62%ig)	9	-	-	-	13.71 g	0140
	14					

Anmerkung: Desmophen, Additol, Nacure und Luwipal sind eingetragene Warenzeichen. Desmophen RD 181 ist ein handelsüblicher hydroxylgruppenhaltiger Polyester. Siliconöl und Additol sind Verlaufsmittel. Nacure ist ein Katalysator auf Basis von aromatischen Sulfonsäuren. Luwipal ist ein Melaminharz.

0140357

14

Tabelle 2

<u>Prüfmethode/ Kennwerte</u>	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>	<u>Vergleichsbeispiel</u>
Viskosität (AK 4/23°C) bei Applikation	30 s	30 s	30 s	30 s
Einbrennbedingung	25min/140°C	25min/140°C	25min/140°C	25min/140°C
Pendelhärte (König) bei 30 µm Trockenfilmdicke	195 sec	190 sec	112 sec	121 sec
Tiefung (Erichsen) bei 30 µm Trockenfilmdicke	8.5 mm	9.0 mm	8.7 mm	3.7 mm
MEK-Beständigkeit (5min/ 22°C)	1	1	1	1
Blasenmenge*	1	1	1	1
Blasengröße*				
Wasserlagerung (16h 80°C)	2	2	2	1
Blasenmenge*				
Blasengröße*				

\*Bewertung nach DIN 53230

T a b e l l e 3

Lagerzeit in Wochen	Viskosität AK 4 (23°C)	Beispiel 2 Vergleichsbeispiel
0	30	30
1	35	37
3	44	47
5	48	52
10	56	60

5 Patentansprüche

- 1 1. Wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als  
Bindemittel (A) filmbildene hydroxylgruppenhaltige  
Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von  
10 mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht  
von 500 bis 90000 und damit vermischt oder zu in  
der Beschichtungsmasse in gelöster Form vorliegenden  
Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische  
Verbindungen sowie organische Lösemittel, Additive  
15 und gegebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß  
die (B) vernetzenden organischen Verbindungen Um-  
setzungsprodukte sind von Aldehyden mit einem Mole-  
kulgewicht von höchstens 500 mit Mono- und gege-  
benenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Al-  
20 koxyendgruppen und ein mittleres Molekulargewicht  
von 75 bis 5000 aufweisen.
2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß die Komponente (B) Umsetzungsprodukte  
sind von Malonaldehyd, Methoxyacetaldehyd, n-Butyl-  
aldehyd und/oder Crotonaldehyd mit Methanol und/oder  
Ethanol.
- 30 3. Beschichtungsmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Komponente (B) Tetramethoxypropan  
und/oder Trimethoxyethan ist.
- 35 4. Beschichtungsmasse nach einem oder mehreren der An-  
sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein  
Äquivalent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.7  
bis 1.5 Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente  
(B) entfallen.

- 0140357
- 1        5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein Äquivalent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.8 bis 1.4 Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente (B) entfallen.
- 5        6. Verfahren zur Herstellung von filmbildenden in organischen Lösungsmitteln löslichen Prekondensaten aus (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90000 und (B) vernetzenden organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit vernetzenden Umsetzungsprodukten aus Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und einem mittleren Molekulargewicht von 75 bis 5000 als Komponente (B) in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 100 bis 200°C in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt werden.
- 10      7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) das Umsetzungsprodukt von Malonaldehyd, Methoxyacetaldehyd, n-Butylaldehyd und/oder Crotonaldehyd mit Methanol und/oder Ethanol verwendet wird.
- 15      8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) Tetramethoxypropan und/oder Trimethoxyethan verwendet wird.
- 20      9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß solche Mengen der Komponente (A) mit der Komponente (B) umgesetzt werden, daß auf ein Äquivalent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.7 bis 1.5 Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente (B) entfallen.

- 1 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß solche Mengen der Komponente (A) mit der Kom-  
ponente (B) umgesetzt werden, daß auf ein Äquiva-  
lent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.8 bis 1.4  
Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente (B)  
entfallen.
- 5 11. Verwendung der wärmehärtbaren Beschichtungsmasse  
nach Anspruch 1 zur Herstellung von Lacküberzügen.
- 10 12. Verwendung des nach Anspruch 6 erhältlichen Prekon-  
densats als Bindemittel in wärmehärtbaren Beschich-  
tungsmassen zur Herstellung von Lacküberzügen.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 140 357  
A3

⑯ EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 84112970.3

㉑ Int. Cl.<sup>1</sup>: C 09 D 3/49

㉒ Anmeldetag: 27.10.84

㉓ Priorität: 29.10.83 DE 3339424

㉔ Anmelder: Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2 (DE)

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.05.85  
Patentblatt 85/19

㉖ Erfinder: Heinrich, Siegfried, Augustastrasse 84,  
D-5600 Wuppertal 1 (DE)  
Erfinder: Heitzmann, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.,  
Waldstrasse 7, D-7803 Gundelfingen (DE)  
Erfinder: Stolzenbach, Heinrich, Dr. Dipl.-Chem.,  
Kottsiepen 73, D-5600 Wuppertal 21 (DE)

㉗ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL  
SE

㉘ Vertreter: Türk, Dietmar, Dr. rer. nat. et al, Türk, Gille +  
Hrabal Patentanwälte Bruckner Strasse 20,  
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

㉙ Wärmehärtbare Beschichtungsmasse, darin enthaltene Prekondensate und deren Verwendung.

㉚ Wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als Bindemittel (A) filmbildende hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90 000 und damit vermischt oder zu Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Verbindungen, erhalten durch Umsetzung von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen, die im Mittel

2 bis 10 Alkoxyengruppen und ein mittleres Molekulargewicht von 75 bis 5000 aufweisen. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Aldehyden und Alkoholen sowie die Verwendung der Beschichtungsmasse und der Umsetzungsprodukte zur Herstellung von Lacküberzügen.

A3

EP 0 140 357 A3



Europäisches  
Patentamt

## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

140357

**Nummer der Anmeldung**

EP 84 11 2970

## **EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE**

EINSCHLAGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-1 574 971 (BASF)		C 09 D 3/49
A	US-A-3 925 278 (K. MURAI et al.)		
A	FR-A-1 533 897 (BASF)		
A	US-A-4 154 912 (W.H. PHILIPP)		
A	DE-A-2 417 587 (CIBA-GEIGY)		
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl 4)
			C 09 D
			C 08 K
			C 08 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 10-09-1986	STIENON P.M.E.	
X KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort  
**DEN HAAG**

Abschlußdatum der Recherche  
**10-09-1986**

STIENON <sup>Pawter</sup> P.M.E.

- X KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A technologischer Hintergrund
- O handschriftliche Offenbarung
- P Zwischenliteratur
- T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grun

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  
L : aus anderer Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**